

PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : AKIHIKO SAKAMOTO ET AL 3  
SERIAL NO. : 10/643,535 GROUP: 1731  
FILED : AUGUST 19, 2003  
FOR : CRYSTALLIZED GLASS

CLAIM OF PRIORITY

MAIL STOP: NON-FEE AMENDMENTS  
Commissioner for Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

S I R :

Applicant herewith claims the benefit of priority of his earlier-filed application under the International Convention in accordance with 35 U.S.C. 119. Submitted herewith is a certified copy of the Japanese application having the Serial No. JP 2002-238990, bearing the filing date of August 20, 2002.

It is hereby requested that receipt of this priority document be acknowledged by the Patent Office.

Respectfully submitted,

Akihiko SAKAMOTO ET AL 3

COLLARD & ROE, P.C.  
1077 Northern Boulevard  
Roslyn, New York 11576  
(516) 365-9802

Allison C. Collard; Reg.No.22,532  
Edward R. Freedman; Reg.No.26,048  
Attorneys for Applicants

Enclosure: Certified Copy of Japanese Priority Document No. JP 2002-238990

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on May 11, 2004

Maria Guastella

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月20日  
Date of Application:

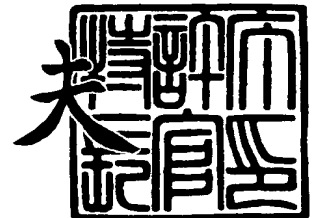
出願番号 特願2002-238990  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-238990]

出願人 日本電気硝子株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3069129

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00140

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 20/12

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会  
社内

【氏名】 坂本 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会  
社内

【氏名】 浅野 秀樹

【特許出願人】

【識別番号】 000232243

【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

【代表者】 森 哲次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010559

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶化ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\beta$ -スポジューメン固溶体もしくは $\beta$ -石英固溶体を析出してなり、質量百分率で $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.9～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0%を含有し、かつ、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の質量比( $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ )が2.0よりも小さいことを特徴とする結晶化ガラス。

【請求項2】 質量百分率で $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.9～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0%、 $\text{TiO}_2$  1.0～5.0%、 $\text{ZrO}_2$  0～4.0%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  2.0～9.0%、 $\text{ZnO}$  0～10.0%、 $\text{MgO}$  0～2.5%、 $\text{CaO}$  0～4.0%、 $\text{BaO}$  0～6.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～7.0%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～4.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～8.0%の組成を有することを特徴とする請求項1に記載の結晶化ガラス。

【請求項3】 質量百分率で $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4.1～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0%、 $\text{TiO}_2$  1.0～5.0%、 $\text{SnO}_2$  0.1～3.0%、 $\text{ZrO}_2$  0～4.0%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  2.0～9.0%、 $\text{ZnO}$  0～10.0%、 $\text{MgO}$  0～2.5%、 $\text{CaO}$  0～4.0%、 $\text{BaO}$  0～6.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～7.0%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～4.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～8.0%を含有することを特徴とする請求項1に記載の結晶化ガラス。

【請求項4】 析出結晶粒子が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の結晶化ガラス。

【請求項5】 ガラス相の割合が10～85体積%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の結晶化ガラス。

【請求項6】 主たる析出結晶の融解点よりも低い軟化点を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の結晶化ガラス。

【請求項 7】 軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しないことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の結晶化ガラス。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の結晶化ガラスを線引き成形して得られることを特徴とする結晶化ガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は線引き成形が可能な結晶化ガラスとこれを用いた結晶化ガラス物品に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

結晶化ガラスは、ガラス中に析出する種々の結晶によってガラスには無いユニークな特性を示す材料である。例えば  $\beta$ -石英固溶体または  $\beta$ -スポジューメン固溶体の結晶を析出させると、ガラスには無い低膨張、もしくはマイナス膨張を示す結晶化ガラスが得られる。さらに一般に結晶化ガラスは、これらの結晶の存在によりガラスに比べて高い機械的強度を有する。

【 0 0 0 3 】

近年、このように優れた特性を有する結晶化ガラスを、線引き成形法によって精密な細棒状、細管状、薄板状等に加工して、電子部品、精密機械部品等に応用することが提案され、実用化されている。一般に結晶化ガラスの原ガラスは加熱によって結晶が析出するように組成設計されているため、線引き時の加熱によって結晶が析出してしまい、精密な製品を成形することができない。この問題を解決するため、例えば、特開平 0 9 - 0 8 6 9 6 1 号公報や特開 2 0 0 2 - 1 5 4 8 4 0 号公報に開示されているように、結晶化ガラスを線引き成形する手法が開発され、これによって結晶化ガラスの精密線引き成形が可能になった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の線引き可能な結晶化ガラスは、原ガラスの粘度が高いため、脈理のない均質なガラスを得るためには原ガラスを高温で熔融する必要がある

り、窯や付帯設備の劣化が著しく、生産性を向上させることが困難である。また、原ガラスの粘度を下げるために、その効果が高い  $\text{Li}_2\text{O}$  を原ガラス成分として多く含有させると、結晶析出量が多くなって、結晶化ガラスの軟化点が高くなり、線引き温度が析出結晶の融解点よりも高くなって、線引き成形時に結晶の融解と再析出が起こるため、線引き成形品の寸法精度が悪くなり、最悪の場合には、線引き成形ができなくなるという問題を有していた。

#### 【0005】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、原ガラスの粘度を下げる効果が高い  $\text{Li}_2\text{O}$  を多く含有させても、原ガラスをより低温で熔融でき、高精度な線引き成形が可能な結晶化ガラス、およびこれを用いた結晶化ガラス物品を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 $\text{Li}_2\text{O}$  を多く含有させても、 $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の質量比 ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ) を制御することによって、原ガラスをより低温で熔融でき、高精度な線引き成形が可能となることを見出し、本発明を提案するに至った。

#### 【0007】

すなわち、本発明の結晶化ガラスは、 $\beta$ -スポジュメン固溶体もしくは  $\beta$ -石英固溶体を析出してなり、質量百分率で  $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.9～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0% を含有し、かつ、 $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の質量比 ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ) が 2.0 より小さいことを特徴とする。

#### 【0008】

また、本発明の結晶化ガラス物品は、 $\beta$ -スポジュメン固溶体もしくは  $\beta$ -石英固溶体を析出してなり、質量百分率で  $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.9～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0% を含有し、かつ、 $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の質量比 ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ) が 2.0 よりも小さい結晶化ガラスを線引き成形することによって得られることを特徴とする。

#### 【0009】

**【発明の実施の形態】**

本発明の結晶化ガラスは、 $\beta$ -スポジュメン固溶体もしくは $\beta$ -石英固溶体を析出してなり、質量百分率で $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.9～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0%を含有し、かつ、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の質量比( $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ )が2.0よりも大きいため、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量が多くても、軟化点が高くなり、高精度で線引き成形することが可能であり、しかも原ガラスの低粘性化を図ることができる。原ガラスの粘度が低いと、低温で熔融しても、脈理のない均質なガラスを得ることが可能となり、窯や付帯設備が劣化しにくく、生産性が向上する。さらに、結晶化ガラスの軟化点が高くないばかりか、反対に低くなるため、線引き成形する際の線引き温度を低くすることができ、線引き成形設備の劣化抑制が可能となり、線引き成形の生産性が向上する。

**【0010】**

また、本発明の結晶化ガラスは、熱膨張係数が低い $\beta$ -スポジュメン固溶体もしくは $\beta$ -石英固溶体を析出し、 $-50\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で、 $-10\sim 50\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ （好ましくは、 $-5\sim 35\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）の熱膨張係数を有するため、温度変化による寸法の変化が小さく、精密部品として用いた場合、温度が変化しても、位置ずれが起こりにくい。また、フェルール材料として用いた場合、温度が変化しても、光ファイバーとフェルールとの寸法変化が略同等となり、初期の接続特性が劣化しにくい。尚、石英ガラス製の光ファイバの熱膨張係数は、 $-50\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で、 $5.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である。

**【0011】**

本発明の結晶化ガラスにおける構成成分の限定理由は次の通りである。

**【0012】**

$\text{SiO}_2$ は、ガラスの主たる構成成分であると共に結晶成分でもあり、 $\text{SiO}_2$ が55%よりも少ないとガラスの低粘性化は図れるものの、析出結晶が粗大化し、高精度で線引き成形することが困難となり、72%よりも多いと結晶化ガラスの軟化点が高くなると共に、ガラス熔融時の熔融性が悪くなる。

**【0013】**

$\text{Al}_2\text{O}_3$ も $\text{SiO}_2$ と同様に結晶構成成分であり、14%より少ないと析出結晶が粗大化し、高精度で線引き成形することが困難となる。30%より多くなると線引き成形時に失透が発生しやすくなる。

#### 【0014】

$\text{Li}_2\text{O}$ は、結晶の構成成分として必須であるとともに、原ガラスの粘度を低下させ低温での熔融を可能にするために重要な成分である。 $\text{Li}_2\text{O}$ が2.9%よりも少ないと、原ガラスの粘度が高くなり、高温で熔融しなければ脈理が発生するため、生産性が低下する。6.0%より多くなると結晶性が強くなりすぎ、原ガラスの成形時に失透が起りやすくなるとともに、結晶化ガラスの軟化点が高くなる。尚、 $\text{Li}_2\text{O}$ 含有量の好ましい範囲は、2.9～4.5%である。

#### 【0015】

$\text{K}_2\text{O}$ は結晶性を制御するための必須成分で、結晶化後のガラス相の割合、軟化点およびガラスの粘度に重要な影響を及ぼす。即ち、 $\text{K}_2\text{O}$ が1.0%未満であると結晶性が強くなりすぎてガラス相の割合が低くなるとともに、結晶化ガラスの軟化点が高くなる。一方、10.0%を越えると異種結晶が析出しやすくなる。また、 $\text{K}_2\text{O}$ は、 $\text{Li}_2\text{O}$ の添加量にも重要な影響を及ぼす。即ち、 $\text{K}_2\text{O}$ の添加によって結晶性を抑制することができるため、 $\text{Li}_2\text{O}$ をより多量に添加しても、ガラス相の割合を低くなりすぎるのを抑制でき、原ガラスの低粘度化による低温熔融を容易にするとともに、線引き成形性を維持できる。従って、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の質量比が2.0よりも小さいと、 $\text{Li}_2\text{O}$ 含有量を多くしても、析出結晶が増えないため、軟化点が上昇せず、高精度な線引き成形が可能となるとともに、機械的強度や耐磨耗性に優れ、原ガラスの低粘性化を図ることができる。さらに、結晶化ガラスの軟化点が高くないばかりか、反対に低くなるため、線引き成形する際の線引き温度を低くすることができ、線引き成形設備の劣化抑制が可能となり、線引き成形の生産性が向上する。尚、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の質量比の好ましい範囲は、0.33～2.0である。

#### 【0016】

さらに上記した組成を有する結晶化ガラスは、ガラス相中の $\text{Li}$ イオン濃度が比較的高いため、イオン交換による機械的強度が向上しやすいという利点も有す



る。

#### 【0017】

本発明の結晶化ガラスの具体的組成は、質量百分率で  $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.9～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0%、 $\text{TiO}_2$  1.0～5.0%、 $\text{ZrO}_2$  0～4.0%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  2.0～9.0%、 $\text{ZnO}$  0～10.0%、 $\text{MgO}$  0～2.5%、 $\text{CaO}$  0～4.0%、 $\text{BaO}$  0～6.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～7.0%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～4.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～8.0%である。

#### 【0018】

先に示した  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  の主成分以外の上記各成分の限定理由は次の通りである。

#### 【0019】

$\text{TiO}_2$  は結晶析出の際に核となる成分（核形成成分）であり、析出結晶の結晶粒径を小さくする作用を有する。 $\text{TiO}_2$  が 1.0% よりも少ないと、析出結晶が粗大化し、高精度な線引き成形が困難となる。5.0% よりも多いと、原ガラス成形時に失透が発生しやすい。尚、 $\text{TiO}_2$  の好ましい範囲は、1.5～4.0% である。

#### 【0020】

$\text{ZrO}_2$  も  $\text{TiO}_2$  と同様に結晶析出の際に核となる成分（核形成成分）であり、 $\text{ZrO}_2$  が 4% よりも多いと、ガラス熔融時に失透が発生しやすくなる。 $\text{ZrO}_2$  の好ましい範囲は、1.0～3.0% である。

#### 【0021】

また、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  の含量が 2.0% よりも少ないと、結晶性が弱くなり、緻密な結晶が得がたくなる。また 9.0% を超えると、原ガラス成形時に失透が発生しやすくなるとともに、原ガラスが不均一になりやすい。

#### 【0022】

$\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{O}$  は何れも結晶化ガラスの軟化点を低下させるのに有効な成分であり、 $\text{ZnO}$  0～10.0%（好ましくは 1.5～6.0%）、 $\text{MgO}$  0～2.5%（好ましくは 0～2.0%）、

$\text{CaO}$  0～4.0% (好ましくは0～2.0%)、 $\text{BaO}$  0～6.0% (好ましくは0～3.5%)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～7.0% (好ましくは0～5%)、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～4.0% (好ましくは0～2.0%)、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～8.0% (好ましくは0～4%) 添加することができるが、これらの範囲を超えると異種結晶が析出しやすくなり、かつ、失透性が強くなる。

#### 【0023】

上記以外に、ガラス熔融時の清澄性を向上させる目的で、 $\text{SnO}_2$ を3.0%まで (好ましくは0.1～3.0%) 含有させることができる。 $\text{SnO}_2$ は、難溶成分であるため、3.0%よりも多いと熔融が困難になる。なお、 $\text{SnO}_2$ を添加する場合には、 $\text{Li}_2\text{O}$ を4.1%よりも多く含有させると、熔融性がより向上するため好ましい。すなわち、 $\text{Li}_2\text{O}$ 含有量が4.1%よりも少ないと、 $\text{SnO}_2$ の熔融が困難になりやすく、均一なガラスが得られにくくなる。

#### 【0024】

$\text{SnO}_2$ を使用する場合の本発明の結晶化ガラスの具体的な組成は、質量百分率で $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4.1～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0%、 $\text{TiO}_2$  1.0～5.0%、 $\text{SnO}_2$  0.1～3.0%、 $\text{ZrO}_2$  0～4.0%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  2.0～9.0%、 $\text{ZnO}$  0～10.0%、 $\text{MgO}$  0～2.5%、 $\text{CaO}$  0～4.0%、 $\text{BaO}$  0～6.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～7.0%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～4.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～8.0%である。

#### 【0025】

なお、上記以外にも、合計量で5%を超えない範囲で、さらに $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等を加えることもできる。

#### 【0026】

本発明の結晶化ガラスは、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下 (好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下) であることが好ましい。結晶粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、線引き成形した際の結晶化ガラスの伸びが著しく低下するとともに寸法精度が低下し、又は機械的強度、耐摩耗性もしくは化学耐久性等の材料物性が劣化しやすい。

#### 【0027】

また、本発明の結晶化ガラスは、ガラス相の割合が10～85体積%（好ましくは20～65体積%）であることが好ましい。ガラス相が10体積%よりも少ないと線引き成形が困難となりやすく、85体積%よりも多いと結晶量が少なくなるため、機械的強度や耐摩耗性が低下しやすい。

#### 【0028】

また、本発明の結晶化ガラスは、結晶化ガラスの軟化点が主たる析出結晶の融解点より低いことが好ましい。すなわち、軟化点が融解点よりも低ければ線引き温度を融解点より低い温度にできるため、結晶を残存させたまま線引き成形することが可能となり、線引き成形品は、実質的に結晶化ガラスとしての特性を維持できる。尚、結晶化ガラスの軟化点および融解点は示差熱分析（DTA）によって測定することができる。

#### 【0029】

さらに、本発明の結晶化ガラスは、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しないことが好ましい。すなわち、線引き成形によって新たに発生する表面は内部よりも自由エネルギーが高いため、結晶化ガラスが、軟化点以上の温度に加熱した際、結晶化が進行しやすく、表面に粗大な結晶（失透物）が集中して析出し、成形が困難になったり、線引き成形品の寸法や物性が大幅に劣化してしまうためである。なお本発明において、結晶化が実質的に進行しないとは、具体的には軟化点以上の温度に加熱し、保持しても結晶相が15体積%以上増加しないことを意味する。

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下、本発明の結晶化ガラスを実施例に基づいて説明する。

#### 【0031】

表1、2は本発明の実施例（試料No. 1～8）を、表3は比較例（試料No. 9～11）を示す。

#### 【0032】

【表 1】

実施例 (試料 No)	1	2	3	4
$\text{SiO}_2$	62.8	66.4	66.0	64.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18.4	18.4	18.3	19.3
$\text{Li}_2\text{O}$	3.6	3.6	3.0	4.0
$\text{K}_2\text{O}$	5.0	3.4	3.4	3.4
$\text{TiO}_2$	3.6	3.0	3.0	3.0
$\text{ZrO}_2$	1.5	1.8	1.8	0.8
$\text{ZnO}$	3.1	1.5	2.2	2.2
$\text{MgO}$	1.0	1.0	1.0	1.5
$\text{CaO}$	-	-	-	0.5
$\text{BaO}$	1.0	0.5	0.7	0.7
$\text{Na}_2\text{O}$	-	-	-	-
$\text{As}_2\text{O}_3$	-	0.4	0.6	0.6
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	-	-	-	-
$\text{SnO}_2$	-	-	-	-
$\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	0.72	1.06	0.88	1.18
熔融温度 (°C)	1500	1500	1500	1500
粘度 (°C、@ $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )	1240	1260	1270	1220
脈理	無し	無し	無し	無し
結晶化温度 (°C)	1000	1000	1000	1000
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	33	24	25	22
主結晶種	S	S	S	S
結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.5	0.5	1.5
ガラス相の割合 (%)	55	45	50	40
加熱後のガラス相の割合 (%)	65	50	60	45
融解点 (°C)	1210	1220	1210	1220
軟化点 (°C)	1100	1130	1120	1120
線引き温度 (°C)	1130	1150	1140	1140
線引き成形性	良	良	良	良

【0033】

【表2】

実施例 (試料No)	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	63.0	66.5	64.1	61.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	18.4	20.1	21.0
Li <sub>2</sub> O	5.5	4.5	3.6	5.6
K <sub>2</sub> O	6.5	4.0	2.4	7.0
TiO <sub>2</sub>	2.0	3.0	3.5	3.5
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	1.5	1.5
ZnO	-	1.0	2.0	-
MgO	0.5	-	1.0	-
CaO	1.0	-	-	-
BaO	1.0	-	1.0	-
Na <sub>2</sub> O	0.5	-	-	-
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.8	-
SnO <sub>2</sub>	1.0	0.6	-	0.4
Li <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	0.85	1.13	1.50	0.88
熔融温度 (°C)	1500	1500	1500	1500
粘度 (°C、@10 <sup>4</sup> Pa·s)	1200	1220	1260	1200
脈理	無し	無し	無し	無し
結晶化温度 (°C)	900	1000	1000	880
熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)	6	22	27	10
主結晶種	Q	S	S	Q
結晶粒径 (μm)	0.3	1.5	0.5	0.5
ガラス相の割合 (%)	50	50	55	45
加熱後のガラス相の割合 (%)	55	60	65	55
融解点 (°C)	1200	1210	1200	1220
軟化点 (°C)	1080	1130	1140	1070
線引き温度 (°C)	1110	1150	1160	1100
線引き成形性	良	良	良	良

【0034】

【表 3】

比較例 (試料 No)	9	10	11
$\text{SiO}_2$	65.5	66.5	66.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.5	18.4	18.4
$\text{Li}_2\text{O}$	4.0	2.3	2.3
$\text{K}_2\text{O}$	1.4	2.4	2.4
$\text{TiO}_2$	1.2	3.6	3.6
$\text{ZrO}_2$	1.8	1.5	1.5
$\text{ZnO}$	3.1	3.1	3.1
$\text{MgO}$	1.0	1.0	1.0
$\text{CaO}$	-	-	-
$\text{BaO}$	1.0	1.0	1.0
$\text{Na}_2\text{O}$	-	-	-
$\text{As}_2\text{O}_3$	0.5	-	-
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	-	-	-
$\text{SnO}_2$	-	0.2	0.2
$\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	2.9	0.96	0.96
熔融温度 (°C)	1500	1500	1600
粘度 (°C、@ $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )	1270	1360	1360
脈理	無し	有り	無し
結晶化温度 (°C)	1000	1000	1000
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	25	22	22
主結晶種	S	S	S
結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	2.5	0.5	0.5
ガラス相の割合 (%)	25	50	50
加熱後のガラス相の割合 (%)	35	60	60
融解点 (°C)	1200	1210	1210
軟化点 (°C)	1190	1170	1170
線引き温度 (°C)	1210	1200	1200
線引き成形性	不良	不良	良

## 【0035】

まず、表 1～3 に示した組成となるように調合したガラス原料をガラス溶解炉に投入し、表中の熔融温度にて 10 時間攪拌しながら熔融した後、熔融したガラスを直径 50 mm、長さ 500 mm の円柱形状に鋳込み、原ガラス成形体を作製した。得られた原ガラス成形体について粘度および脈理の評価を行った。次いで

これらの原ガラス成形体を、電気炉を用いて表中の結晶化温度で4時間加熱して結晶化させ、結晶化ガラスを作製した。なお、原ガラスの粘度は白金球引き上げ法によって測定し、脈理は原ガラス成形体にハロゲンランプの光を照射して肉眼で観察を行った。

#### 【0036】

このようにして得られた結晶化ガラスについて、熱膨張係数、析出結晶の種類、結晶粒径、ガラス相の占める割合、析出結晶の融解点及び結晶化ガラスの軟化点を測定した。尚、表中のSは、 $\beta$ -スポジューメン固溶体を示し、Qは、 $\beta$ -石英固溶体を表す。

#### 【0037】

次いで、上記結晶化ガラスを軟化点より70℃高い温度または析出結晶の融解点よりも50℃低い温度で1時間加熱した後、再びガラス相の占める割合（加熱後のガラス相の割合）を測定した。

#### 【0038】

尚、熱膨張係数は、ディラトメーターにて得られた熱膨張曲線から-50～150℃における平均値を求めた。析出結晶の種類はX線回折（XRD）によって同定し、結晶粒径およびガラス相の占める割合は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて測定した。析出結晶の融解点および結晶化ガラスの軟化点は、150メッシュ以下の粉末にした試料を用い、示差熱分析（DTA）によって測定した。

#### 【0039】

次に、結晶化ガラスの外周をダイヤモンドツールで研削して真円度を整え、直径40mmの予備成形体を作製した。続いて予備成形体を環状電気炉の上部から、5mm/分の速度で連続的に送り込み、軟化変形して下方に伸びた線引き成形体の下端をローラーに挟んで直径2.5mmの細棒となるように、1280mm/分の速度で延伸し、成形性を評価した。尚、線引き成形性は線引き後の試料の外径精度が2 $\mu$ m以内のものを「良」、それ以上のものを「不良」とした。

#### 【0040】

表から明らかなように、本発明の実施例No. 1～8は、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量が多いにもかかわらず、析出結晶の結晶粒径が小さく、原ガラスの粘度が10<sup>4</sup>Pa

・ s となる温度が 1 2 0 0 ~ 1 2 7 0 °C の間にあり、低粘度化されている。また、1 5 0 0 °C で熔融しても、ガラス成形体には脈理が確認されず、均質なガラスが得られ、線引き成形時の成形性に優れていた。

#### 【0 0 4 1】

一方、比較例 No. 9 は、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が多く、原ガラスの粘度が低いものの、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  の比が 2 より大きいため、結晶化後の軟化点が上昇し、線引き温度が融解点よりも高くなり、線引き成形品の寸法精度が低かった。比較例 1 0 は、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が少ないため、原ガラスの粘度が  $10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$  となる温度が 1 3 5 0 °C 以上で、原ガラスの粘度が高く、1 5 0 0 °C で熔融すると、ガラス成形体に脈理が観察され、ガラスが不均質であるため線引き成形時の成形性が悪く、線引き成形品の寸法精度が大幅に劣っていた。尚、比較例 1 1 のデータから、比較例 1 0 のガラス成形体を 1 6 0 0 °C で熔融すれば、脈理は観察されないことが理解できる。

#### 【0 0 4 2】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明の結晶化ガラスは、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が多くても、軟化点が高くなり、高精度な線引き成形が可能であり、しかも原ガラスの粘度を低くすることができ、窯や付帯設備が劣化しにくく、生産性が向上するとともに、均質な原ガラスを得ることが容易となり、線引き成形品の歩留まりが高くなる。また、結晶化ガラスの軟化点が高くなりすぎないばかりか、反対に低いため、線引き成形する際の線引き温度を低くすることができ、線引き成形設備の劣化抑制が可能となり、線引き成形の生産性が向上する。

#### 【0 0 4 3】

また、本発明の結晶化ガラスを線引き成形することで得られる結晶化ガラス物品は、光コネクタ、固定減衰器等の情報通信部品や電子部品への適用が可能である。



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 原ガラスの粘度を下げる効果が高い  $\text{Li}_2\text{O}$  を多く含有させても、原ガラスをより低温で熔融でき、高精度な線引き成形が可能な結晶化ガラス、およびこれを用いた結晶化ガラス物品を提供することを目的とする。

【構成】  $\beta$ -スポジューメン固溶体もしくは  $\beta$ -石英固溶体を析出してなり、質量百分率で  $\text{SiO}_2$  55～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～30%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.9～6.0%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.0～10.0% を含有し、かつ、 $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の質量比 ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ) が 2.0 より小さいことを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 3 8 9 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 2 2 4 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気硝子株式会社